

⑨ Int. Cl. ⑩ 日本分類
D 01 d 42 D 12
D 01 f 42 D 1

日本国特許庁

⑪特許出願公告
昭47-14054

⑫特許公報

⑬公告 昭和47年(1972)4月26日

発明の数 1

(全5頁)

1

2

⑭弾性繊維の製造法

⑮特 願 昭43-89224

⑯出 願 昭43(1968)12月4日

⑰発 明 者 須本操

大津市本堅田町1300の1

同 駒形秀樹

同所

同 松本浩

同所

⑱出 願 人 東洋紡績株式会社

大阪市北区堂島浜通2の8

代 理 人 弁理士 安達世殿 外2名

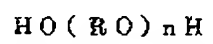
図面の簡単な説明

図面は種々の弾性繊維の応力-歪曲線である。

発明の詳細な説明

本発明はポリエステルポリエーテルブロック共重合体からすぐれたゴム状弾性を有する弾性繊維を製造する方法に関する。

ポリエチレンテレフタレートのようなポリエステルをハードセグメントとし、ポリテトラメチレングリコールのようなポリエーテルをソフトセグメントとするポリエステルポリエーテルブロック共重合体がゴム状弾性を有し、これから弾性繊維が得られることは既に知られている。たとえば米国特許第3023192号明細書には、一般式



(左中Rは2価の有機基、nは整数)

で表わされる分子量350~6000のポリエーテルとポリエステル形成性成分とから弾性を有する共重合ポリエーテルエステルを得、これを紡糸、延伸、更には緩和処理して弾性繊維を製造することが記載されている。しかしながら、同特許あるいはその他の公知文献記載の方法によつて得られるこの種の弾性繊維は弾性的諸性質において必ず

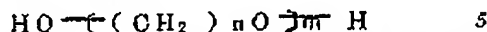
しも満足すべきものではなく、特に高伸長を与えた際の挙動において不十分なものであつた。たとえば伸長を与える速度によつて応力-歪曲線は大きく変化し、伸長速度が大になるほど破断強伸度、特に破断伸度が著しく低下するという現象がある。また高率伸長からの回復性や破断強度も充分とはいえない。これらの欠点により、ポリエステルポリエーテル弾性繊維はゴム糸やスパンデックス繊維に劣るものとされてきた。

5 ゴム糸やスパンデックス繊維との性能の相違は応力-歪曲線の形の相違からも説明される。すなわち第1図に示したように、従来技術によるポリエステルポリエーテル弾性繊維(No. 1)の応力-歪曲線は伸長とともにほぼ一様な応力増加を示すが、代表的なスパンデックス繊維ライクラの場合は、伸長による応力増加の極めてゆるやかな部分と応力増加が急激になる部分とに分けることができる。ライクラの示す応力-歪曲線は、伸長によつてソフトセグメントが結晶化するゴム状弾性体に特有のものであつて、前半の比較的平坦な部分は、ソフトセグメントが漸次引き伸ばされて運動の自由度が減少して行くことによる低応力領域であり、後半の急激な応力増加は、ハードセグメントの凝集部分によつて強固に結ばれているソフトセグメントが完全に伸びきつた状態に近ずき、ソフトセグメントが部分的に結晶化し、ハードセグメントの凝集部分にかかる荷重が非常に増大していることを意味する。したがつて、このような典型的なゴム状弾性体の応力-歪曲線を示さないことは、従来のポリエステルポリエーテル弾性繊維が、弾性繊維として内部構造的に不完全であつたことを意味する。

従来このような不完全さはポリエステルポリエーテルブロック共重合体固有の性質に基づくものと考えられていたのであるが、本発明者らは種々検討の結果、紡糸後高率の延伸収縮処理を行なうことによりすぐれたゴム弾性を示すポリエステル

3

ポリエーテル弾性繊維が得られることを知り、本発明を完成するに至つたのである。すなわち本発明は、ポリエチレンテレフタレートをハードセグメントとし、一般式



(式中 n は 2~4 の整数、 m は該一般式の化合物に 1000 以上の分子量を与えるような整数を表わす)

で示されるポリアルキレングリコールをソフトセグメントとするポリエステルポリエーテルブロック共重合体を溶融紡糸し、得られた弾性繊維を 80℃ 以下の温度において 4 倍以上に延伸後、無緊張熱収縮処理に付することを特徴とする弾性繊維の製造法である。

上記のように、本発明の方法は従来この種の弾性繊維について知られているよりもはるかに高率の延伸を行なうことと、加熱下の無緊張収縮処理を行なうことに特徴がある。

延伸処理は 40℃ 以下の常温付近で行なうことが望ましく、80℃ をこえるような高温で延伸するときは後の収縮処理において充分な収縮が起こらない。延伸倍率は 4 倍以上、特に 5~12 倍とすることが望ましい。

延伸された弾性繊維を次いで無緊張熱収縮処理に付する。ここで無緊張熱収縮処理とは、実質的に無制限の収縮が可能な状態での熱収縮処理を意味し、かならずしも完全な無張力状態での処理のみをさすものではない。この際に加熱温度としては約 80℃ 以上、繊維の軟化が始まる温度よりも低い温度であることが必要である。常温付近では充分な収縮が起こらず、たかだか 4 倍程度の延伸が許されるにすぎない(それ以上の高率延伸を行なうと、著しく伸度の低い、しかも寸法安定性の悪いものになる)。また処理温度が高温にすぎるときは糸質の劣化が起こる。これら 35 の点から、処理温度としては特に 80~160℃ が推奨される。

加熱媒体としては繊維の劣化を著しく促進しないものであればどのようなものでもよく、たとえば水、水蒸気、空気、シリコーン油などが適当である。

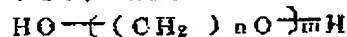
前段において高率延伸された繊維は、この熱収縮処理において充分な収縮の機会を与えられると高率の収縮を起こす。通常収縮比(収縮帯域への

4

供給ローラーの周速度 R_2 と同帯域からの出口ローラーの周速度 R_3 の比 R_2/R_3)は延伸倍率に比例するので、延伸倍率を収縮比で除した全延伸倍率は、収縮温度一定ならば延伸倍率とは無関係にはほぼ一定の値(2倍前後)となる。しかしながらこの間に高率の延伸収縮が行なわれたか否かによつて繊維の応力-歪挙動は著しく異なり、伸長にともなう応力の増加が急激になり始める点の伸度は近似的に(収縮比-1)×100%で表わされるほど収縮比、したがって延伸倍率の大小に依存する。すなわち高率の延伸、熱収縮の過程でポリエステルセグメントの凝集が起こり、繊維の内部的構造は弾性繊維としてより完全な形に近づくものと思われる。そしてその完成度(収縮比や延伸倍率のみによつて決まるものでないことはもちろんである)は収縮比、したがって延伸倍率が大なるほど大である。

以上のような延伸収縮処理にともなう繊維内部構造の改善により、伸長回復性、強伸度ともにすぐれた弾性繊維が得られる。更にこの処理によつて繊維のデニールむらが少なくなると共に繊維の解舒性が極めて良好になり、あらかじめ繊維に膠着防止剤を付着させなくても解舒性良好な糸糸が得られる。加熱下の収縮は極めて短時間に起こるから、紡糸、延伸、熱収縮の各工程は連続して行なうことができ、極めて高効率である。

本発明の方法は特に次のようなポリエステルポリエーテルブロック共重合体に適用して良好な結果を得ることができる。すなわちポリエチレンテレフタレートまたは主としてエチレンテレフタレート単位よりなる共重合ポリエステルをハードセグメントとし、一般式



(ここで n は 2~4 の整数、 m は該一般式の化合物に 1000 以上の分子量を与えるような整数を表わす。)

で示されるポリアルキレングリコールをソフトセグメントとするポリエステルポリエーテルブロック共重合体である。ハードセグメントとしてはポリエチレンテレフタレートが最も適当であるが、必要に応じて少量の共重合成分を含有する共重合ポリエステルであつてもよい。ポリアルキレングリコールとしては、分子量 1000~6000 のポリエチレングリコール、分子量 1000~4000 の

5

ポリテトラメチレングリコール等が特に好適であるがこれらに限定されるものではなく、共重合体も使用できる。テレフタル酸残基とポリアルキレングリコールのモル比は、ポリエチレングリコールの場合で3:1~10:1、ポリテトラメチレングリコールの場合で3:1~6:1程度が適当である。このようなブロック共重合体を製造するに当り、その方法には特に制限はなくいかなる方法によつてもよいが、最終製品の還元粘度（フェノールとテトラクロロエタン6:4の混合溶剤を用い、ポリマー濃度0.2g/100mlの溶液について30℃での測定値）は少なくとも2.0であることが必要である。一般的にはポリエステル形成性成分とポリアルキレングリコールを、揮発性成分を留去しつつ加熱下に、反応末期には高真空下に反応せしめる。この際任意的触媒、整剤、その他各種の安定剤等の添加物を添加することができる。

以下実施例により本発明を詳述する。なお実施例中に示した製品系質の試験法は次のとおりであつて、測定温度はいずれも20℃である。また部とあるのは重量部を意味する。

1. 強度、伸度

長さ5cmの試料を毎分1000%の速度で伸長する。強度は破断時のデニール当たりの強力（g/d破断）で示す。

2. 伸長回復性

長さ5cmの試料を300%伸長して10分間放置し、次に伸長を緩和して10分間放置したときの糸長 ℓ (cm)を測定し、次式によつて算出する。

$$\text{回復性} = \frac{5 - (\ell - 5)}{5} \times 100 (\%)$$

3. デニールむら (U%)

Uster Evenness Tester C型 (Zellweger 社) に長さ300mの試料を毎分25mの速度で送つて測定した結果を、100mのブロックに3等分して各ブロックの最大点%三つの平均値と最小点%*

6

*三つの平均値の差の3ブロック間の平均をU%としてデニールむらの尺度とした。

4. 高伸長での伸長による弾性率の増大割合G長さ5cmの試料を毎分1000%の速度で伸長し、425%伸長時の応力 d/d_0 (d_0 は初期デニール)と475%伸長時の同様な値との差Gで表示する。すべての試料について応力-歪曲線を示すかわりに用いた値であつて、上記の伸長範囲はほとんどの弾性繊維について応力増加の急激な範囲であり、したがつてG値が大であるほど伸長時の挙動がゴム的であるということになる。

実施例 1

ジメチルテレフタレート2800部、エチレングリコール2200部、平均分子量2000のポリテトラメチレングリコール7500部をギ酸亜鉛5部、酸化ゲルマニウム5部および酸化チタン150部の存在下で反応せしめて還元粘度3.08のポリエステルポリエーテルブロック共重合体を得た。これをエクストルーダーにより230℃で溶融し、ノズルから押し出して得られたフィラメントを室温(30℃)において周速度 R_1 m/minの第1ローラーと周速度 R_2 m/minの第2ローラーの間で R_2/R_1 倍に延伸した。引き続く周速度 R_3 m/minの第3ローラーと第2ローラーとの間に設けられた加熱帯域(80℃の加熱空気または100℃の水蒸気による)において収縮処理を行なつたが、この際の R_3 はフィラメントにできるだけ張力がかからないように調節された。種々の処理条件において得られた弾性繊維の性質を第1表に示す。また一部の試料(NO. 1, 5, 7)については、スパンデックス繊維ライクラと共に応力-歪曲線を第1図に示した。収縮温度は加熱帯域を出た直後のフィラメントの温度で示し、収縮比は R_2/R_3 の値である。また R_1 はいずれも100 m/minとした。実験NO. 1, 2および4は対照実験である。

第 1 表

| NO. | 処 理 条 件 | | | 糸 質 | | | | |
|-----|---------|-------------|-----|------------|----------------|------------|------|--------------------------|
| | 延伸倍率 | 収縮温度 (℃) | 収縮比 | 伸 度 (%) | 強 度 (g/d破断) | 回復性 (%) | U % | G (g/d ₀) |
| 1 | 3.5 | 30 | 1.6 | 540 | 5.4 | 84.0 | 12.0 | 0.100 |
| 2 | 7 | 30 | 1.8 | 325 | — | — | — | — |
| 3 | 7 | 80 | 3.1 | 540 | 6.2 | 93.0 | 5.0 | 0.140 |

(4)

特公 昭 47-14054

7

8

| NO. | 処 理 条 件 | | | 糸 質 | | | | |
|-----|---------|-------------|-----|------------|----------------|------------|------|--------------------------|
| | 延伸倍率 | 収縮温度 (℃) | 収縮比 | 伸 度 (%) | 強 度 (g/d破断) | 回復性 (%) | U % | G (g/d ₀) |
| 4 | 3.8 | 100 | 1.7 | 600 | 5.6 | 85.2 | 19.0 | 0.100 |
| 5 | 6 | 100 | 3.0 | 580 | 5.9 | 92.8 | 5.8 | 0.112 |
| 6 | 8 | 100 | 3.8 | 570 | 6.3 | 93.5 | 4.8 | 0.130 |
| 7 | 10 | 100 | 4.7 | 580 | 6.6 | 93.0 | 4.9 | 0.135 |

これらを見ると、延伸倍率3.5〜3.8倍程度では伸長回復性の悪い、デニールむらの大きい繊維しか得られず、延伸倍率を7倍まで上げても収縮温度30℃では伸度が著しく低くなり、弾性繊維としての使用に耐えない。これらに対して延伸倍率を強化すると共に加熱下の収縮処理を行なった本発明の例（NO. 3, 5, 6, 7）では、十分な伸度を有しながら強度、回復性が向上し、しかもデニールむらが著しく減少していることがわかる。回復性の数値は高伸長での伸長による弾性率の増大割合Gの値にほぼ比例し、処理による回復性の向上が繊維の内部構造面での改善によるものであることを示している。

*実施例 2

ジメチルテレフタレート3270部、エチレングリコール2620部、平均分子量2000のポリテトラメチレングリコール7500部を、ギ酸亜鉛5.6部、酸化ゲルマニウム5.6部および酸化チタン170部の存在下で反応せしめ、還元粘度3.12のポリエステルポリエーテルブロック共重合体を得た。これをエクストルーダーにより240℃で溶融、ノズルから押出して得られたフィラメントを実施例1の場合と同様延伸収縮処理に付した。ただしこの場合 $R_1 = 20 \text{ m/min}$ とし、収縮処理は140℃のシリコーン油浴中で行なつた。その結果を対照例（NO. 8）と共に第2表に示す。

第 2 表

| NO. | 処 理 条 件 | | | 糸 質 | | | |
|-----|---------|-------------|-----|------------|----------------|--------------|--------------------------|
| | 延伸倍率 | 収縮温度 (℃) | 収縮比 | 伸 度 (%) | 強 度 (g/d破断) | 回 復 性 (%) | G (g/d ₀) |
| 8 | 3.2 | 30 | 1.8 | 650 | 5.2 | 83.0 | 0.06 |
| 9 | 5 | 140 | 2.7 | 630 | 5.8 | 91.5 | 0.09 |
| 10 | 8 | 140 | 4.0 | 609 | 6.2 | 92.5 | 0.12 |
| 11 | 10 | 140 | 5.0 | 630 | 6.4 | 92.5 | 0.12 |

実施例 3

実施例1の場合と同じポリマーを同様にして紡糸後、 $R_1 = 100 \text{ m/min}$ 、 $R_2 = 1000 \text{ m/min}$ （したがって延伸倍率10倍）で室温において延伸し、次いで沸騰水中で時間を覚えて

30無緊張状態で収縮せしめた。その結果を第3表に示す。対照として他の条件は同一にして収縮処理のみ室温の空気中で行なつた実験では、収縮時間2400秒で収縮比2.2、伸度250%の低伸度繊維しか得られなかつた。

第 3 表

| NO. | 処 理 条 件 | | 糸 質 | | | |
|-----|------------------|-----|------------|----------------|--------------|--------------------------|
| | 収 縮 時 間 (秒) | 収縮比 | 伸 度 (%) | 強 度 (g/d破断) | 回 復 性 (%) | G (g/d ₀) |
| 12 | 1 | 4.7 | 570 | 6.6 | 93.5 | 0.135 |
| 13 | 600 | 4.8 | 565 | 6.4 | 93.7 | 0.135 |
| 14 | 2400 | 4.9 | 585 | 6.5 | 93.2 | 0.130 |

特許請求の範囲

1 ポリエチレンテレフタレートまたは主としてエチレンテレフタレート単位よりなる共重合ポリ

エステルをハードセグメントとし、一般式



（式中nは2〜4の整数、mは該一般式の化合物

(5)

特公 昭 47-14054

9

10

に1000以上の分子量を与えるような整数を裁
わす)

で示されるポリアルキレングリコールをソフトセ
グメントとするポリエステルポリエーテルブロッ

ク共重合体を熔融紡糸し、得られた弾性繊維を
80℃以下の温度において4倍以上に延伸後、無
緊張熱収縮処理に付することを特徴とする弾性繊
維の製造法。

